

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-119710

(43)Date of publication of application : 25.04.2000

(51)Int.Cl.

B22F 9/20

C01G 33/00

C01G 35/00

(21)Application number : 11-285596

(71)Applicant : HC STARCK GMBH & CO KG

(22)Date of filing : 06.10.1999

(72)Inventor : LOEFFELHOLZ JOSUA
FRANK BEHRENS

(30)Priority

Priority number : 98 19847012 Priority date : 13.10.1998 Priority country : DE

(54) NIOBIUM POWDER AND PRODUCTION OF NIOBIUM POWDER AND/OR TANTALUM POWDER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing high purity earth metal powder used for a capacitor.

SOLUTION: In a method for producing niobium powder and/or tantalum powder by reducing correspondent niobium and/or tantalum oxide, the reduction is performed by 2 stages at a controlled temp. by using a reducing agent selected from a group composed of alkaline earth metals and rare earth metals, a 1st reaction step is carried out until reaching an average composition corresponding to $(\text{Nb,Ta})\text{O}_x$, where in the formula, (x) is 0.5-1.6, then, the oxide of the reducing agent is removed from a reduction product in the 1st reaction stage by cleaning the product with one or more kinds of mineral acids before a 2nd reaction stage and then, the 2nd reduction stage is carried out to produce the powder of the metal.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-119710
(P2000-119710A)

(43) 公開日 平成12年4月25日 (2000. 4. 25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
B 2 2 F 9/20		B 2 2 F 9/20	G
C 0 1 G 33/00		C 0 1 G 33/00	
35/00		35/00	

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-285596
(22) 出願日 平成11年10月6日 (1999. 10. 6)
(31) 優先権主張番号 1 9 8 4 7 0 1 2. 6
(32) 優先日 平成10年10月13日 (1998. 10. 13)
(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(74) 代理人 100060782
弁理士 小田島 平吉 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ニオブ粉末、及びニオブ粉末及び／又はタンタル粉末の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 キャパシタに使用するための高純度土酸金属粉末を製造する方法を提供する。

【解決手段】 対応するニオブ及び／又はタンタルの酸化物の還元によりニオブ及び／又はタンタル粉末を製造する方法であって、還元を制御された温度で2段階で行い、還元をアルカリ土類金属及び希土類金属から成る群より選ばれる還元剤の使用により行い、第1反応段階を (Nb、Ta) O_x、式中xは0. 5～1. 5である、に対応する平均組成に達するまで行い、次いで、第2段階の前に1種以上の鉱酸で洗浄することにより第1段階の還元生成物から還元剤の酸化物を除去し、次いで第2還元段階を行って上記金属の粉末を製造することを特徴とする方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 対応するニオブ及び／又はタンタル酸化物の還元によりニオブ及び／又はタンタル粉末を製造する方法であって、還元を制御された温度で2段階で行い、

還元をアルカリ土類金属及び希土類金属から成る群より選ばれる還元剤の使用により行い、

第1反応段階を $(Nb, Ta)O_x$ 、式中 x は0.5～1.5である、に対応する平均組成に達するまで行い、次いで、第2段階の前に1種以上の鉱酸で洗浄することにより第1段階の還元生成物から還元剤の酸化物を除去し、

次いで第2還元段階を行って上記金属の粉末を製造することを特徴とする方法。

【請求項2】 直径が0.1～1 μm の一次粒子径及びマスターサイザーにより測定して100～300 μm のD50に対応する凝集物直径分布を有するニオブ粉末凝集物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、キャパシタを製造するのに適当なニオブ粉末に関するものであり、そしてアルカリ土類金属及び／又は希土類金属によりニオブ酸化物を還元することによりニオブ粉末を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】アルカリ土類金属又は水素化物による重金属酸化物の還元は基本的に知られている。例えば米国特許第1728941号、米国特許第2516863号及び米国特許第4687632号参照。1つの問題は還元が強く発熱的に進行するということである。還元されるべき酸化物と還元剤の混合物を強熱した(ignite)後、反応は非常に短い期間にわたり実質的に制御不可能に進行し、そして反応混合物が1000℃をはるかに超える温度に加熱されるということである。このタイプの反応は、爆発の方式で強まる高い圧力、反応熱を消散させる必要及び反応器材料に対してなされる要求により、制御するのに必ず困難を伴う。特に、他の問題のなかでも、制御できない粒子径(grain size)を有し、再現できないグレードの生成物が得られる。キャパシタに使用するための高純度土酸金属粉末(acidic earth metal powders)を製造するためにこの反応を使用しても成功しなかった。

【0003】

【課題を解決するための手段】本発明は、アルカリ土類金属及び／又は希土類金属により対応するニオブ及び／又はタンタル酸化物を還元することによりニオブ及び／又はタンタル粉末を製造する方法であって、還元を制御された温度で2段階で行い、第1反応段階を、 $(Nb,$

$Ta)O_x$ 、式中 x は0.5～1.5である、に対応する平均組成に達するまで行い、そして第2段階の前に鉱酸で洗浄することにより第1段階の還元生成物から、形成されるアルカリ土類酸化物及び／又は希土類金属酸化物及び場合により過剰のアルカリ土類金属及び／又は希土類金属を除去することの特徴とする方法を含んで成る。

【0004】第1還元段階において、アルカリ土類金属及び／又は希土類金属の溶融物を好ましくは容器に入れ、該酸化物を、第1還元段階の温度が750℃より低くはならず且つ950℃を超えないような方法で、該溶融物中に徐々に計量供給する。計量供給は、温度が上記した範囲内の予め選ばれた温度から50℃以上は変わらないような方法で行うのが最も好ましい。この予め選ばれた温度は最も好ましくは750℃～850℃である。

【0005】還元することができる酸化物は Nb_2O_5 、 NbO_2 及び／又は Ta_2O_5 であり、 Nb_2O_5 が特に好ましい。

【0006】本発明に従う好ましい還元性金属はマグネシウム、カルシウム、ランタン及びセリウムである。マグネシウムは特に好ましい。

【0007】アルカリ土類金属及び／又は希土類金属による土酸金属粉末(acidic earth metal powders)の還元は一般により高い温度が可能ならば土酸金属段階まで行うことができるけれども、本発明に従う制御された低い温度では、還元は形成されるアルカリ土類金属酸化物及び／又は希土類金属酸化物により明らかに妨害され、その結果形成される酸化物が除去されるまで土酸金属段階には到達しないことが見いだされた。

【0008】第1段階においてできる限り徹底的な(extensive)還元を確実にするために、酸化物は還元反応に関して化学量論的量の以下の量で還元剤溶融物中に計量供給される。

【0009】溶融物における局部的過熱効果を防止するために、溶融物は好ましくは攪拌される。特に、還元剤としてのマグネシウムの好まれる使用により、マグネシウムの沸点以上への溶融物の局部的過熱は、たとえ短い時間でも防止されなければならない。

【0010】反応熱を消散させる(dissipate)ために、酸化物の満足すべき工業的に有用な添加速度を確実にするために溶融物を入れる反応器の表面を介して適切な冷却を与えることが必要である。他方、表面を介して与えられる冷却は還元剤の溶融温度以下に反応器壁の温度を減少させてはならない。例えば、マグネシウムの溶融温度は650℃であり、セリウムの溶融温度は797℃であり、カルシウムの溶融温度は850℃でありそしてランタンの溶融温度は920℃である。故に、容器表面の単位面積当たりの熱の消散があまり大きくないように注意しなければならない。

【0011】液体冷却媒体を使用するならば、冷却媒体と還元温度との温度差は、好ましくは50～100Kとすべきである。ガス状冷却媒体を使用するならば、冷却能力は、ガスの低い熱容量により、もっぱら供給されるガスの量によって制御することができる。

【0012】あまりにも高すぎる冷却能力を有する冷却媒体を使用するならば、冷却能力は還元容器を対応して絶縁することにより制御することができる。

【0013】冷却は、五酸化ニオブ各kg/時間の計量添加のために0.01～0.1m²、好ましくは0.02～0.08m²の冷却表面積が溶融物に接触しているように行うのが好ましい。この状況において、十分に均一な温度が攪拌された溶融物に行きわたるように冷却能力を制御することが可能である。

【0014】還元は、不活性ガスの下に、即ち、特に酸素と炭素を含まない雰囲気で行うのが好ましい。窒素又はアルゴンのような希ガスは本発明に従う不活性ガスとして適当である。

【0015】還元剤の溶融物への五酸化ニオブの徐々の連続的又はバッチ式添加のため、均一な滞留時間を保証することができない。反応を完了させそして15分の最小滞留時間を確実にするために、還元生成物をその後更に750～900℃で15～180分、好ましくは15～30分加熱する。

【0016】しかる後、還元生成物を100℃以下の温度に冷却しそして酸素含有雰囲気との漸次の接触により不活性化される。還元剤から形成された酸化物及び化学量論的より過剰に存在している還元剤を、次いで酸で洗浄することによりNbO₅粉末から分離する。好ましく使用される酸は硫酸、特にpH<1.5を有する硫酸である。酸による洗浄及び水による洗浄を、マグネシウムが酸中にもはや検出できなくなるまで交互に(alternately)且つ繰り返して行うことができる。NbO₅粉末からの酸の最終洗浄除去は水中に硫酸がもはや検出できなくなるまで行われる。

【0017】得られるNbO₅粉末は凝集した一次粒子(agglomerated primary particles)の形態で存在する。

【0018】一次粒子径(primary particle size)は酸素の除去及び結晶構造の変化による容積の減少を考慮して、酸化物出発物質の粒子径(particle size)により本質的に決定される。

【0019】酸化物出発物質の粒子径は所望の一次粒子径に従って選ばれる。この目的は、酸化物出発物質の対応する粉碎及びふるい分けにより第2還元段階後に行われることができる土酸金属粉末について0.1～1μmの一次粒子径を達成することである。

【0020】本発明に従う第1還元段階はバッチ操作として行うことができる。この目的で、還元剤を(好まし

くはタンタルシートでライニングされておりそしてニオブ又はタンタルから作られた攪拌器を具備する)容器に入れ、そして還元温度に加熱し、攪拌器を作動させ、次いで五酸化ニオブを溶融物に少量ずつ(in small dose)で加える。できるだけ徹底的な還元を達成するために、還元剤の化学量論的過剰は添加された五酸化物の全量に対して少なくとも10%であるべきである。還元反応器の内容物を攪拌することができるために、25～400%過剰の還元剤が好ましくは使用される。還元剤の化学量論的過剰は最も好ましくは50～200%であるべきである。還元剤の過剰は、塩化又はフッ化ナトリウム又はカリウムのような還元温度で液体である不活性希釈剤塩により部分的に置き換えることもできる。

【0021】与えられたバッチサイズ(batch size)について、この第1段階の還元生成物の凝集物(agglomerates)のサイズ及びサイズ分布、従って第2段階後に得られた金属粉末の寸法及び寸法分布は、化学量論的過剰及び場合により希釈剤塩の量、並びに攪拌速度の選択により制御することができる。化学量論的大過剰の還元性金属(reducing metal)及び大量の希釈剤塩はより高い攪拌速度と同様により小さな凝集物を生じさせる。

【0022】キャパシタに使用するために、マスターサイザー(Mastersizer)により測定されたD₅₀値が50～300μmである凝集物が好ましく、その際D₉₀値はD₅₀値の1.8～2.5倍であることができる。

【0023】凝集物の寸法は粉碎操作により調整することができ、又は第2還元段階において調整することができる(凝集物の拡大)。

【0024】他の目的、特徴及び利点は添付図面に関してなされる好ましい態様の以下の詳細な説明から明らかになるであろう。

【0025】図1は、モータ(M)駆動式攪拌器2、還元剤及び酸化物仕込み成分のための供給部3、4を有する円錐形反応容器1を示す。更なる入り口(示されていない)が保護ガスを供給するのに使用される。仕込み物(charge)は溶融段階に加熱され(還元剤について)、そして(Tn、Nb)酸化物は目標金属粒子に転換され、該目標金属粒子は角度の付いた出口区域6を有する出口管5を通過して、チャンネル供給ストッパー7を通過して出てコンベヤ又はベルト(示されていない)上の小さなトレイ8に至り、室9、11を通過して輸送され、そして不活性雰囲気及び新たに形成された粒子の冷却のための最終空気放出を制御するインターロック弁10、12を越えて通過する。

【0026】本方法の好ましい態様に従えば、第1還元段階は連続的に行われる。この手順において、還元剤の溶融物を円錐形容器に入れ、そして五酸化物及び還元剤

を同時に又は交互に、上記の部品3、4を介して溶融物に連続的に加える。形成された NbO_x 及びアルカリ土類酸化物はそれらのより高い密度のため反応器の円錐形先端部 (conical tip) に沈降し、そしてそこから連続的に又は断続的に取り出すことができる。還元により形成される NbO_x/MgO 粉末の円錐形先端部における圧縮 (compaction) に依存して、粒子間に存在する溶融したマグネシウムは NbO_x/MgO 粉末の容積の25~45%の量で除去される。従って、マグネシウムは対応して化学量論的過剰に加えられる。

【0027】高純度の五酸化ニオブ及び還元剤を本発明に従う方法の出発物質として使用するのが好ましい。150ppmより少ない外来の金属の総含有率を有する五酸化ニオブを使用すると、キャパシタの製造に適当な最も好ましいニオブ粉末が得られる。最も好ましくは、不純物金属のどれも10ppmより多い量で存在するべきではない。還元剤として使用される金属又はタンタルのより高い含有率は問題を起こさない。一般に、非金属不純物は還元中に実質的に除去される。本発明に従えば、ニオブとタンタルの2つの金属の不完全な分離から生じる混合ニオブ/タンタル酸化物を使用することもできる。しかしながら、酸化物の炭素含有率は低いことが必須である。50ppmより少ない、最も好ましくは10ppmより少ない炭素含有率を有する酸化物を使用するのが好ましい。

【0028】還元剤もできる限り純粋な形態で使用される。しかしながら、この要求はこの場合にはあまり厳しくはない。何故ならば、50ppmより少ない個々の金属不純物は NbO_x 又はニオブ金属中に混入されないか又は非常に僅かな程度にしか混入されないことが観察されたからである。

【0029】冷却及び酸による洗浄の後 NbO_x は金属に還元される。これは任意の所望の方法で行うことができる。 NbO_x 粉末は好ましくは、残留酸素含有率に関して化学量論的量より大きい量のマグネシウム削り屑 (turnings) で好ましくは処理され、そして750~960℃、好ましくは約850℃の温度で保護ガスの下に1~4時間、好ましくは約2時間の期間加熱される。

【0030】次いでバッチを100℃未満に冷却し、それを不活性化するために酸素を徐々に導入し、酸洗浄を第1還元段階の場合と同様に繰り返す。

【0031】凝集物の拡大は第2還元段階における温度及び滞留時間の選択により制御することができる。

【0032】第2還元段階は滑りバットキルン (sliding batt kiln) 中でバッチ式で又は連続的に行うことができる。

【0033】電解キャパシタに使用することを意図するニオブ粉末は元素窒素、リン、ホウ素又は硫黄の少なく

とも1種でドーピングされる。窒素によるドーピングは20000ppmまで行うことができ、リンによるドーピングは1000ppmまで行うことができ、ホウ素によるドーピングは1500ppmまで行うことができ、硫黄によるドーピングは100ppmまで行うことができる。窒素によるドーピングは好ましくは少なくとも500ppmの含有率を与えるように行われ、リンによるドーピングは少なくとも50ppmの含有率を与えるように行われる。ドーピングは、好ましくはドーピング剤元素を含有する化合物の水性溶液でニオブ粉末を含浸させることにより好ましくは行われ、溶媒は乾燥により除去され、次いでドーピング剤元素は1~4時間の期間にわたり750~960℃、好ましくは約850℃の温度で還元条件下に拡散により混入される。この目的で、粉末の表面結合酸素に関して化学量論的量の1.1~2.2倍の量の含浸され乾燥された粉末とマグネシウム削り屑を混合し、そしてバッチを不活性ガス、好ましくはアルゴン下に内部拡散温度に加熱する。次いでバッチを保護ガスの下に再び100℃以下に冷却しそして徐々に酸素を入れることにより不動態化させる。

【0034】ドーピングするための適当な化合物はリン又はリン化合物、例えば、リン酸アンモニウム、リン酸水素アンモニウム、又はリン酸を包含する。

【0035】ドーピング剤元素の還元性内部拡散期間中に形成される酸化マグネシウムは、必要ならばマグネシウムと一緒に、鉍酸、特に硫酸により、場合により過酸化水素を添加して再びその後洗浄される。次いで生成物を洗浄水が中性になるまで水により付着酸がなくなるまで洗浄し、そして温和な温度で乾燥する。

【0036】ドーピング操作はより高いレベルのドーピングを達成するために随時繰り返される。

【0037】本発明の更なる好ましい態様に従えば、ドーピング剤による処理又は追加の処理は第2還元段階の前に行うことができ、その結果ドーピング物質の内部拡散は第2還元中に起こる。

【0038】粉末は好ましくは $-400\mu\text{m}$ 、好ましくは $-300\mu\text{m}$ にふるい分けすることができる。

【0039】本発明に従えば、0.1~ $1\mu\text{m}$ の直径の一次粒子径及びマスターサイザーにより測定した100~ $300\mu\text{m}$ のD50に対応する凝集物直径分布を有するニオブ粉末凝集物も製造される。特に好ましい凝集物直径分布は、更にマスターサイザーにより測定した20~ $70\mu\text{m}$ のD10値及び250~ $400\mu\text{m}$ のD90直径を有する。BET比表面積は2~ $15\text{m}^2/\text{g}$ の範囲内に入るのが好ましい。実験室規模での製造の後、本発明に従う粉末は300ppmより少ない外来金属 (マグネシウムとタンタルを除く) の総含有率を有する。工業的規模で製造すると、外来金属の含有率は更に減少させることができると思われ、その結果本発明に従う方法により工業的規模で製造された粉末は、150ppmよ

り少ない外来金属の総含有率を有するであろうということが予想される。粉末の炭素含有率は実験室規模で製造する場合には汚染により同様に約200ppmである。工業的規模で製造を行う場合には、炭素による汚染を有意に減少させることも可能であろう。

【0040】800～10000ppmの間で変わることができる比較的高いマグネシウム含有率は本方法により決定される。しかしながら、大抵の粉末は5000ppmより低いマグネシウム含有率を有する。

【0041】タンタルでライニングされた反応器の使用から生じる1000～12000ppmのタンタル含有率は有害ではない。

【0042】酸素含有率は、キャパシタ用途に望ましい範囲内に入り、即ち、BET比表面 m^2/g 当たり2000～5000ppmの範囲内に入る。

【0043】1150℃で20分間本発明に従うニオブ粉末凝集物を焼結して約 $5\text{g}/\text{cm}^3$ の焼結密度を得そして40ボルトで形成した後、 $0.5\sim 1.5\text{nA}/\mu\text{FV}$ の漏洩電流密度（電解質：18%硫酸）を有し70000～380000 $\mu\text{FV}/\text{g}$ のキャパシタキャパシタンスを達成することが可能である。同じ焼結条件下に、16ボルトで形成の後、120000～250000 $\mu\text{FV}/\text{g}$ のキャパシタキャパシタンス及び $0.7\sim 2\text{nA}/\mu\text{FV}$ の漏洩電流密度を示す。

【0044】

【実施例】本発明を以下の非限定的実施例により更に詳細に説明する。

【0045】実施例1～6

タンタルのシートで内側をライニングされそして145mmの内径及び5リットルの内容積を有する円筒形ステンレス鋼製容器を使用した。

【0046】タンタル製の攪拌器が容器のカバーの中心を通過していた。更に、不活性ガスの供給及び排出、回転しているロックを介する粉末材料の添加及び熱電対の導入のための接続部を設けた。

【0047】円筒形容器を、そのカバーをシールして（レトルト）、サーモスタットで調温された装置に挿入した。この装置は頂部が開いており、電熱器を備えそして冷却装置を備えていた。

【0048】供給配管を接続した後、レトルトをアルゴンでフラッシングした。表1に示された量のMg削り屑を回転ロックを介して導入し、そしてバッチを還元温度（表1）に加熱した。マグネシウムが溶融すると直ちに、攪拌器を作動させた。還元温度を10K越えた後、ヒーターのスイッチを切った。温度が還元温度より20℃低くなると、約10gの Nb_2O_5 粉末を加えた。レトルトの温度は還元温度より10～25K上に上昇した。温度が再び下がったとき、 Nb_2O_5 を再び加えた。この手順を表1に示された Nb_2O_5 の全量を添加するまで繰り返した。添加が終了した後更に20分間バッチを攪拌した。

【0049】次いでバッチを室温に冷却した（<100℃）。次いでアルゴンによるフラッシングを中止し、それにより空気が徐々に入ることができた。

【0050】反応生成物を取り出し、希硫酸及び水で交互に洗浄し、次いで乾燥した。

【0051】乾燥した物質は400 μm にふるい分けされた。

【0052】生成した NbO_x について表1に与えられた分析結果を得た。

【0053】

【表1】

表1

実施例	1	2	3	4	5	6
Mg 削り屑 (g)	480	400	342	570	342	342
還元温度 (°C)	890	750	750	750	750	750
Nb ₂ O ₅	350	350	600	1000	600	300
NbO _x						
x	1.44	0.97	0.65	1.28	0.98	0.74
FSSS ¹⁾ (μm)	2.13	1.19	1.59	0.39	0.70	0.5
SG ²⁾ (g/インチ ³)	16.0	11.9	17.0	12.4	18.7	14.3
BET ³⁾ (m ² /g)	32.4	50.1	24.5	59.9	8.0	18.49
マスターサイザ ⁴⁾ (μm)						
D ₁₀	34.4	62.9	40.5	4.1	3.16	10.7
D ₅₀	138.5	301.3	202.0	108.7	175.16	188.7
D ₉₀	270.8	567.8	438.2	333.3	407.1	427.8
分析 (ppm):						
C	120	203	206	208	129	116
MgO	9300	1660	18250	55600	42800	116
Ta	n.d.	11,200	1180	7690	1500	1600
他の金属 (総計)	<200	<200	<200	<200	<200	<500

【0054】1) フィッシャー・サブ・シーブ・サイザー (Fisher Sub Sieve Size r) (FSSS) により測定した粒子径

2) かさ密度

3) BET比表面積

4) マスターサイザーにより測定された粒子径分布

5) 走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真から視覚により決定された。

【0055】得られたNbO_x各100gを表2に示された量の元素状リン又はNH₄Clで処理し、次いで表2に示された条件下に第2還元段階でニオブ金属に還元した。

【0056】冷却、不活性化及び酸による洗浄の後、バ

ッチを再びドーピングした (第2ドーピング)。バッチを再び取り出し、不活性化し、酸で洗浄しそして乾燥した。

【0057】タンタルのワイヤのまわりに得られたニオブ粉末を圧縮 (pressing) 及び焼結することにより、該得られたニオブ粉末から試験電極を製造した。

【0058】電極を60℃の0.25% H₃PO₄の溶液中に形成し、それらのキャパシタとしての性質を室温の18% H₂SO₄電解液中で測定した。

【0059】アノードの製造条件及びキャパシタ特性を表3に示す。

【0060】

【表2】

表2

実施例	1	2	3	4	5	6
1. ドーピング(ppm)						
P	150	150	150	150	150	150
NH ₄ Cl		10,000				
2. 還元						
Mg 粉り量: (g)	50	30	30	40	30	30
温度 (°C)	800	800	800	800	800	800
還元時間	2	2	2	2	2	2
3. ドーピング (ppm P)	50	50	50	50	50	50
Mg 粉り量	5	5	5	5	5	5
温度	800	800	800	800	800	800
分析						
BET m ² /g	3.53	2.03	4	1.56	5.24	7.86
Mg ppm	n.d.	3500	1300	2200	8800	7100
O ppm	56,000	14,500	20,000	15,000	30,000	45,000
N ppm	n.d.	>30,000	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

【0061】

【表3】

表3

実施例	1	2	3a	3b	4	5	6a	6b
実施例からのNb粉末	1	2	3	3	4	5	5+6	6
焼結条件								
焼結密度 g/cm ³	3.39	3.65	5	5	3.5	3.7	3.18	3.6
温度 °C	1300	1250	1250	1250	1150	1150	1150	1150
時間 分	10	30	20	20	20	20	20	20
形成電圧 V	40	16	40	16	40	16	40	16
比容量 (Spec. capacitance) μFV/g	127.02	40,518	23,043	29,725	74,622	213,804	357,684	356,521
比漏洩電流 (Spec. leakage current) μA/μFV	6.67	1.8	2.01	2.7	4.7	0.85	0.78	1.62

【0062】実施例7

連続法

上記したとおり添付図1に略図で示される設備を使用する。出口開口の寸法は面取りしたストッパー7を矢印の方向に変位させることにより調節し、それにより反応器から出る懸濁液の量を調節することができる。貯水パン(catchment pan)8をコンベヤベルト上に出口管6の下に配置する。コンベヤベルトは矢印の方向に移動することができる。出口6が位置している空間9は保護ガスで満たされる。パンは空間9を通して運ばれる間に100℃より低い温度に冷却される。しかる後パンはロック(lock)10を通過する。不動態化空間(passivation space)11は1～2%の酸素を含有する保護ガスで満たされる。更なるロック12を通過して後、パンは大気に入る。工業的設備は例えば12リットルの容積を持つ円錐形容器1を含んで成る。マグネシウム溶融物と接触している容器表面(レベル13)は0.4m²の面積を有する。それは周囲の空気により冷却される。五酸化ニオブ6.1kg/時間及びマグネシウム4.25kg/時間を連続的に供給する。五酸化ニオブ粉末は容器1で還元され、そして

重力の下で6cmの直径と30cmの長さを有する管5内に、マグネシウム溶融物を押しのけながら落下する。還元生成物10.45kg/時間が出口6でパン8に排出される。冷却、不活性化及び酸洗浄の後、1日当たりNbO_x130kgが製造された。

【0063】本発明の主なる特徴及び態様は以下のとおりである。

【0064】1. 対応するニオブ及び/又はタンタル酸化物の還元によりニオブ及び/又はタンタル粉末を製造する方法であって、還元を制御された温度で2段階で行い、還元をアルカリ土類金属及び希土類金属から成る群より選ばれる還元剤の使用により行い、第1反応段階を(Nb、Ta)O_x、式中xは0.5～1.5である、に対応する平均組成に達するまで行い、次いで、第2段階の前に1種以上の鉱酸で洗浄することにより第1段階の還元生成物から還元剤の酸化物を除去し、次いで第2還元段階を行って上記金属の粉末を製造することを特徴とする方法。

【0065】2. 第1段階と第2段階との間で還元生成物から過剰の還元剤も除去する上記1に記載の方法。

【0066】3. 第1還元段階において、還元剤金属の

溶融物をニオブ及び／又はタンタルの酸化物の酸素含有量に対して少なくとも1.25倍過剰で反応容器に入れ、そして該酸化物を、第1還元段階の還元反応発熱の影響を受けた温度が750℃より低くはならず且つ950℃を超えないような方法で、該溶融物中に徐々に計量供給する、上記1又は2のいずれかに記載の方法。

【0067】4. 溶融物を該酸化物の計量添加 (metered addition) 中撹拌する上記3に記載の方法。

【0068】5. 容器に入れた還元性金属の溶融物中に酸化物及び還元性金属を同時に又は交互に計量添加すると共に、還元生成物を連続的に又はバッチ式で排出することにより第1還元段階を連続的に行う上記4に記載の方法。

【0069】6. 第1還元段階及び／又は第2還元段階に続いて、得られる還元生成物をP、B、S及び／又はNを含有するドーパ剤物質で処理する上記1又は2に記載の方法。

【0070】7. ニオブ粉末の製造のために、 Nb_2O_5 をニオブ酸化物として使用しそしてマグネシウムを還元性金属として使用する上記1又は2に記載の方法。

【0071】8. 直径が0.1～1 μm の一次粒子径及びマスターサイザーにより測定して100～300 μm のD50に対応する凝集物直径分布を有するニオブ粉末凝集物。

【0072】9. 2～15 m^2/g のBET比表面積を有する上記8に記載のニオブ粉末凝集物。

【0073】10. 1150℃で20分間焼結しそして40ボルトで成形した後、このような凝集物の焼結生成物が70000～360000 $\mu\text{FV/g}$ のキャパシタンス及び0.5～1.5 $\text{nA}/\mu\text{FV}$ の漏洩電流密度を示すように調節された物理的性質及び電気的性質を有する上記8又は9に記載のニオブ粉末凝集物。

【0074】11. 1150℃で20分間焼結しそして16ボルトで成形した後、このような凝集物の焼結生成物が120000～380000 $\mu\text{FV/g}$ のキャパシタンス及び0.7～2 $\text{nA}/\mu\text{FV}$ の漏洩電流密度を示すように調節された物理的性質及び電気的性質を有する上記8又は9に記載のニオブ粉末凝集物。

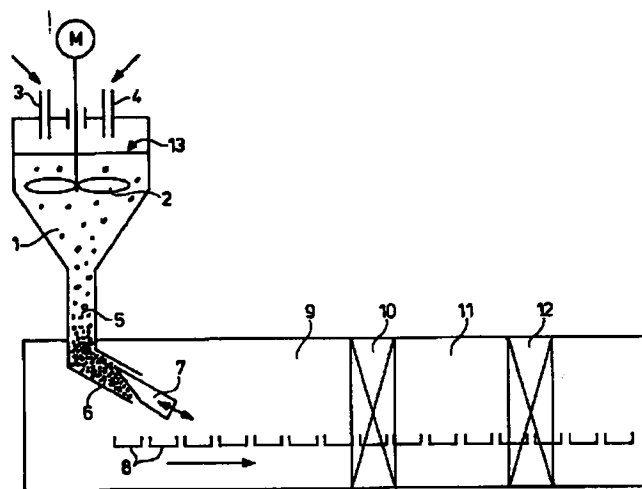
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法の好ましい態様を実施するための装置の略図である。

【符号の説明】

- 1 円錐形反応容器
- 2 モータ駆動式撹拌器
- 3、4 供給部
- 5 出口管
- 6 角度の付いた出口区域
- 7 チャンネル供給ストッパー
- 8 小さなトレイ
- 9 室
- 10 ロック
- 11 室
- 12 ロック

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成11年12月15日(1999.12.15)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 対応するニオブ及び／又はタンタル酸化物の還元によりニオブ及び／又はタンタル粉末を製造する方法であって、還元を制御された温度で2段階で行い、

還元をアルカリ土類金属及び希土類金属から成る群より選ばれる還元剤の使用により行い、

第1反応段階を $(Nb, Ta)_xO_3$ 、式中xは0.5～1.5である、に対応する平均組成に達するまで行い、次いで、第2段階の前に1種以上の鉱酸で洗浄することにより第1段階の還元生成物から還元剤の酸化物を除去し、

次いで第2還元段階を行って上記金属の粉末を製造することを特徴とする方法。

【請求項2】 第1段階と第2段階との間で還元生成物から過剰の還元剤も除去する請求項1に記載の方法。

【請求項3】 第1還元段階において、還元剤金属の溶解物をニオブ及び／又はタンタルの酸化物の酸素含有量に対して少なくとも1.25倍過剰で反応容器に入れ、そして該酸化物を、第1還元段階の還元反応発熱の影響を受けた温度が750℃より低くはならず且つ950℃を超えないような方法で、該溶解物中に徐々に計量供給する、請求項1又は2のいずれかに記載の方法。

【請求項4】 溶解物を該酸化物の計量添加 (metered addition) 中攪拌する請求項3に記載

の方法。

【請求項5】 容器に入れた還元性金属の溶解物中に酸化物及び還元性金属を同時に又は交互に計量添加すると共に、還元生成物を連続的に又はバッチ式で排出することにより第1還元段階を連続的に行う請求項4に記載の方法。

【請求項6】 第1還元段階及び／又は第2還元段階に続いて、得られる還元生成物をP、B、S及び／又はNを含有するドーパ剤物質で処理する請求項1又は2に記載の方法。

【請求項7】 ニオブ粉末の製造のために、 Nb_2O_5 をニオブ酸化物として使用しそしてマグネシウムを還元性金属として使用する請求項1又は2に記載の方法。

【請求項8】 直径が0.1～1μmの一次粒子径及びマスターサイザーにより測定して100～300μmのD50に対応する凝集物直径分布を有するニオブ粉末凝集物。

【請求項9】 $2\sim 15\text{ m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を有する請求項8に記載のニオブ粉末凝集物。

【請求項10】 1150℃で20分間焼結しそして40ボルトで成形した後、このような凝集物の焼結生成物が70000～360000μFV/gのキャパシタンス及び0.5～1.5nA/μFVの漏洩電流密度を示すように調節された物理的性質及び電気的性質を有する請求項8又は9に記載のニオブ粉末凝集物。

【請求項11】 1150℃で20分間焼結しそして16ボルトで成形した後、このような凝集物の焼結生成物が120000～380000μFV/gのキャパシタンス及び0.7～2nA/μFVの漏洩電流密度を示すように調節された物理的性質及び電気的性質を有する請求項8又は9に記載のニオブ粉末凝集物。

フロントページの続き

(71)出願人 591007228

エイチ・シー・スタルク・ゲゼルシャフト・ミット・ベシユレンクテル・ハフツング・ウント・コンパニー・コマンジツトゲゼルシャフト

H. C. STARCK GESELLSCHAFT MIT BESCHRANKTER HAFTUNG & COMPAGNIE KOMMANDIT GESELLSCHAFT

ドイツ連邦共和国デー38642 Goslar・イムシユレーケ78-91

(72)発明者 ユズア・レフエルホルツ

ドイツ38685ランゲルスハイム・ツムゼーゲミューレンフェルト22

(72)発明者 フランク・ベーレンス

ドイツ38640 Goslar・ゲハイムラートーエベルトシユトラッセ1